



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(20) **Offenlegungsschrift**
DE 197 37 723 A 1

(5) Int. Cl. 6:
C 07 D 413/12

C 07 D 413/14
C 07 D 307/82
A 01 N 43/54
A 01 N 43/88
// (C07D 413/12,
239:52)C07D 273:04,
239/56,239/553

(21) Aktenzeichen: 197 37 723.8
(22) Anmeldetag: 29. 8. 97
(43) Offenlegungstag: 18. 2. 99

(66) Innere Priorität:
197 35 196. 4 14. 08. 97
(71) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Gerdes, Peter, Dr., 52080 Aachen, DE; Gayer,
Herbert, Dr., 40789 Monheim, DE; Heinemann,
Ulrich, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Krüger,
Bernd-Wieland, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE;
Mauler-Machnik, Astrid, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 42799
Leichlingen, DE; Hänßler, Gerd, Dipl.-Landw. Dr.,
51381 Leverkusen, DE; Stenzel, Klaus, Dr., 40595
Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Methoximinomethyloxadiazine
(57) Die Erfindung betrifft neue Methoximinomethyloxadiazine, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

DE 197 37 723 A 1

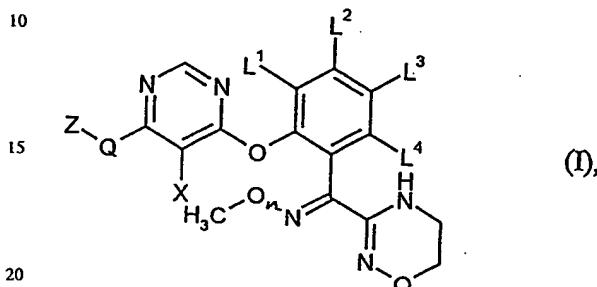
DE 197 37 723 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Methoximinomethyloxadiazine, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Methoximinomethyloxadiazine fungizide Wirkung aufweisen (WO 96-25406). Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocycl oder Heterocyclalkyl steht,

- 25 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Halogen steht,

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

- 30 In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie beispielsweise in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt.

Aryl steht für aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

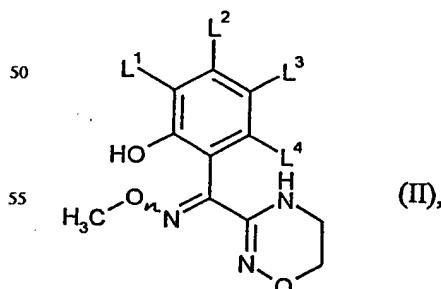
- 35 Heterocycl steht für gesättigte oder ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam

- 40 polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

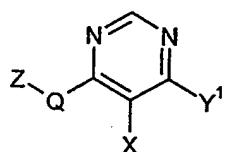
- 45 Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxymethyl-oxadiazine der Formel (II),



- 60 in welcher

L¹, L², L³ und L⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),



5

in welcher

Z, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

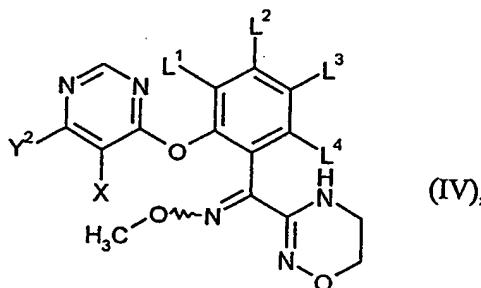
10

Y¹ für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt, oder wenn man

b) Phenoxypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)

15



25

in welcher

X, L¹, L², L³ und L⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

Y² für Halogen steht,

mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

30

Z-Q-H (V)

35

in welcher

Z und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) eine sehr starke fungizide Wirkung zeigen.

40

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch beliebige Mischungen dieser Isomeren, beansprucht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; für gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

45

oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylyalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

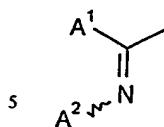
50

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylothio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten; Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen; oder eine Gruppierung

55

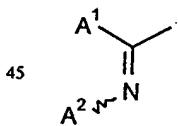
60

65



, worin

- 10 A^1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und
 10 A^2 für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten steht,
 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 X für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Fluor oder Chlor und insbesondere für Fluor steht und
 L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano,
 15 Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.
- Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher
 Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cy-
 20 clopentyl oder Cyclohexyl;
 für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;
 oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wo-
 bei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
 25 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl) Carbamoyl, Thiocarbamoyl,
 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl,
 Methoxy, Eethoxy, n- oder i-Propoxy,
 Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,
 Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,
 30 Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyloxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy, Propen-1-yloxy)
 Crotonyloxy, Propargyloxy;
 Trifluormethyl, Trifluorethyl,
 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy,
 35 Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,
 Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,
 Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocar-
 bonyl, Diethylaminocarbonyl, Acryloyl, Propiroyl,
 Cyclopentyl, Cyclohexyl,
 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl oder Trifluorme-
 40 thyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylenoxy, Methylendioxy, Ethylenedioxy
 oder eine Gruppierung



wobei

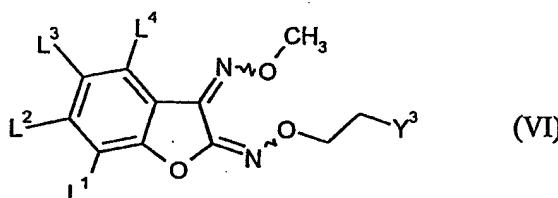
- 50 A^1 für Wasserstoff oder Methyl steht und
 A^2 für Hydroxy, Methoxy, Eethoxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und
 L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom,
 55 Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Eethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio,
 Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluorme-
 thoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluorme-
 thylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbeson-
 dere für Wasserstoff stehen.
 60 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.
 Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.
 65 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung

DE 197 37 723 A 1

der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten (Verfahren c), wenn man Benzofurandiondioxime der allgemeinen Formel (VI),

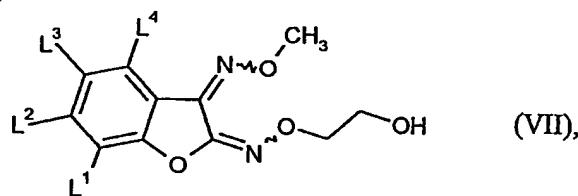


in welcher L¹, L², L³ und L⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und Y³ für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht, mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, umgesetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Benzofurandiondioxime sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden. Y³ steht für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom, oder für Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl, vorzugsweise für Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Tolylsulfonyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, wenn man (Verfahren d) Hydroxyethylbenzofurandiondioxime der Formel (VII),



in welcher L¹, L², L³ und L⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyethylbenzofurandiondioxime sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) haben L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) werden erhalten, wenn man beispielsweise ein gegebenenfalls substituiertes Benzofuranon (X) (vergleiche beispielsweise Chem. Ber., 30 <1897>, 1081) zunächst mit Methoxyamin zu einem Benzofuranonoxim (IX) umsetzt, das Benzofuranonoxim (IX) anschließend mit einem Alkylnitrit nitrosiert und das dabei erhaltenen Dioxim (VIII) zuletzt noch mit beispielsweise Oxiran alkyliert (siehe auch die Herstellungsbeispiele):

5

10

15

20

25

30

35

40

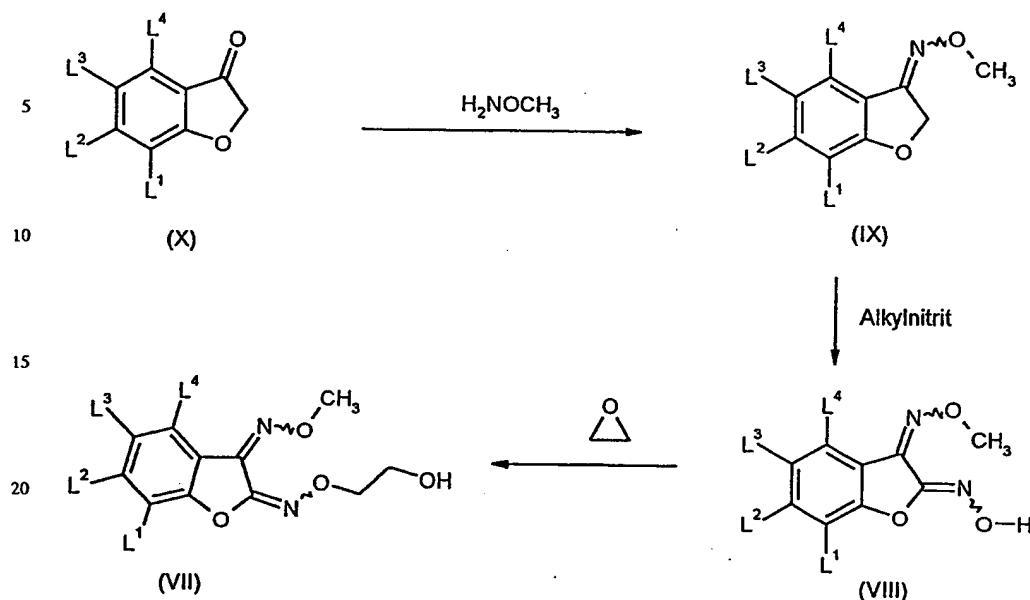
45

50

55

60

65



25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) wird weiterhin ein Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder ein Halogenierungsmittel benötigt. Als Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid kommen vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Toluylsulfonylchlorid in Frage. Als Halogenierungsmittel kommen alle Reagenzien in Frage, die an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogene austauschen können. Beispielhaft seien genannt: Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Thionylbromid.

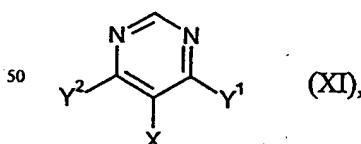
30 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (in) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben Z, Q und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z, Q und X angegeben wurden. Y' steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

35 Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt (vergleiche z. B. DE-A 4340181: Chem. Ber., 90 <1957> 942, 951) und/oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von den Trihalogenpyrimidinen der Formel (XI) (siehe unten) mit Ringverbindungen der Formel (V) (siehe unten).

40 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Phenoxypyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben X, L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für X, L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden. Y² steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

45 Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

45 Die Phenoxypyrimidine der allgemeinen Formel (IV) werden erhalten (Verfahren e), wenn man 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II) mit einem Trihalogenpyrimidin der allgemeinen Formel (XI)



55 in welcher X, Y¹ und Y² gleich oder verschieden sind und jeweils für Halogen stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt.

60 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Trihalogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) stehen X, Y¹ und Y² für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

65 Die Trihalogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vergleiche z. B. Chesterfield et al., J. Chem. Soc., 1955; 3478, 3480).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Ringverbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) haben Z und Q vorzugsweise bzw. insbesondere

DE 197 37 723 A 1

diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z und Q angegeben wurden.

Die Ringverbindungen der Formel (V) sind bekannte Synthesekomplexe oder können nach einfachen Methoden hergestellt werden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfundungsgemäßen Verfahren a), b) und c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrite, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; oder Sulfone, wie Sulfolan.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrite, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Die erfundungsgemäßen Verfahren a), b) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

Das erfundungsgemäße Verfahren d) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumpacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumpcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylaminolin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclonen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Katalysatoren für die erfundungsgemäßen Verfahren a), b) und e) eignen sich alle Kupfer(I)-Salze, wie beispielsweise Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-iodid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfundungsgemäßen Verfahren a), b) und e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20°C bis 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen -10°C bis 80°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 250°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20°C bis 80°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -10°C bis 40°C.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol substituiertes Halogenpyrimidin der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Phenoxypyrimidins der Formel (IV) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V) ein.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol Hydroxyethylbenzofurandiondioxim der Formel (VII) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Alkyl- bzw. Arylsulfonylchlorid, bzw. Halogenierungsmittel ein.

Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol eines Trihalogenpyrimidins der allgemeinen Formel (M) ein.

Die erfundungsgemäßen Verfahren a), b), d) und e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbe-

ten.

Das erfindungsgemäße Verfahren c) wird im allgemeinen unter erhöhtem Druck durchgeführt. Man arbeitet vorzugsweise bei einem Druck zwischen 2 und 100 bar, insbesondere zwischen 3 und 50 bar.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

10 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

15 Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;

20 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

25 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten) wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten) wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

35 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

40 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicæ;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Leptosphaeria-, Puccinia- oder Fusarium-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Venturia-, Sphaerotheca- oder Plasmopara-Arten, oder von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen Pyricularia-Arten, einsetzen.

50 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und

55 Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:

Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und

60 Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diato-

meinerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfatblaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Härtmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff; vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitem oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captain, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofuanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dmiconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aliminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furaxytol, Furametyl, Furcalbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin,
 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaliedione,
 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Merpronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Mefuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethylthiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
 Padobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probénazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
 Quinconazol, Quintozon (PCNB),
 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyafen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
 Uniconazol,
 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
 Dagger G,
 OK-8705,
 OK-8801,
 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

DE 197 37 723 A 1

- α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -{[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen}-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
{2-Methyl-1-[[(1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-calbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-isopropylester,
- 5 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
1-[(Diiodnethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 10 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 15 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 20 2-[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincalboxamid,
- 25 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
- 30 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
8-Hydroxychinolinsulfat,
- 35 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- 40 Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcalbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
- 45 N-(2,3-Dichlor-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- 50 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propynoxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
- 55 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
S-Methyl-1,2,3-benzotriadiazol-7-carbothioat,
spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on
- 60 Bakterizide

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsaure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen,

65

Insektizide/Akarizide/Nematizide

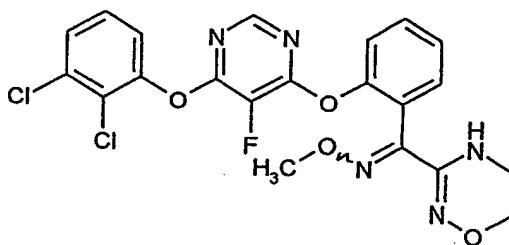
Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,

DE 197 37 723 A 1

Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, B-diocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben,
 Cadusafos, Calbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Caitap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,
 Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[{(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimide,
 Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin,
 Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
 Deltamethrin, Demeton M, Demeton-S-methyl, Diafentriuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
 Edifenphos, Emarinctin, Esfenvalerat, Ethofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos,
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Fluecloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron,
 Flufenprox, Flualinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
 Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,
 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
 Naled, NC 184, Nitencyram
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthion, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pyrimozin, Pyrachlorophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
 Quinalphos,
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
 Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbus, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringlensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
 Varnidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.
 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.
 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
 Beim Einsatz der erfundungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



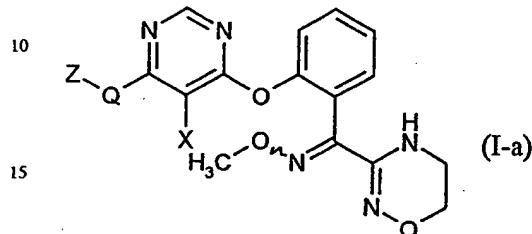
Verfahren b

Zu einer Lösung von 0,7 g (2 mMol) 3-[1-[2-(4,5-Difluoropyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin in 30 ml Acetonitril werden bei 20°C zunächst 0,33 g (2 mMol) 2,3-Dichlorphenol und anschließend 0,33 g (2,4 mMol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluß wird die organische Phase über Natriumsulfat

DE 197 37 723 A 1

getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 0,9 g (91,8% der Theorie) 3-[1-[2-(4-*<*2,3-Dichlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.
HPLC: logP: 3,45.

- 5 Analog Beispiel (1), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren a) und b), erhält man auch die in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I-a):



20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 37 723 A 1

Tabelle 1

Beispiel	Q	Z	logP*
2	O	3-Chlor-2-methylphenyl	3,52
3	O	2-Chlorphenyl	3,02
4	O	2,3-Dimethylphenyl	3,29
5	O	3-Chlorphenyl	3,23
6	O	4-Chlorphenyl	3,23
7	O	2-Ethenylphenyl	3,38
8	O	2-Tolyl	3,01
9	O	2-Bromphenyl	3,08
10	O	2-Fluorphenyl	2,85
11	O	2-Ethylphenyl	3,32
12	O	3-(t-Butyl)phenyl	3,96
13	O	2-(i-Propyl)phenyl	3,59
14	O	2-Methoxyphenyl	2,70
15	O	2,4-Dimethylphenyl	3,38
16	O	2,5-Dimethylphenyl	3,35
17	O	2-Cyclopentylphenyl	4,01
18	O	2-Chlor-5-methylphenyl	3,35
19	O	2,6-Dimethylphenyl	3,29
20	O	3-Tolyl	3,10
21	O	4-Tolyl	3,08
22	O	2-(t-Butyl)phenyl	3,84
23	O	3-Methoxyphenyl	2,80

5

10

15

20

25

30

35

40

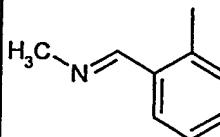
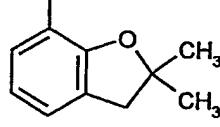
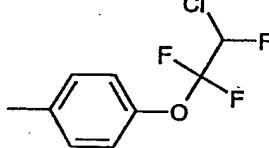
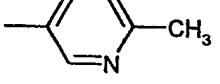
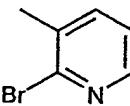
45

50

55

60

65

Beispiel	Q	Z	logP*
5 24	O	3-Trifluormethylphenyl	3,39
10 25	O	4-Trifluormethoxyphenyl	3,54
15 26	O	2-Chlor-4-trifluormethylphenyl	3,76
20 27	O	2-Chlor-4-trifluormethoxyphenyl	3,86
25 28	O		
30 29	O	2-Cyanphenyl	2,56
35 30	O	2-Methyl-4-trifluormethoxyphenyl	3,80
40 31	O		3,30
45 32	O	4-Trifluormethylthiophenyl	3,84
50 33	O		3,56
55 34	O	Phenyl	2,76
60 35	O		1,58
36	O		2,43
37	O	3-Pyridyl	1,73

Beispiel	Q	Z	logP*
38	O		5
39	O		10
40	O		2,62
41	O		2,65
42	O		3,56
43	O	Benzyl	35
44	O	3-Methylbenzyl	
45	O	2-Chlorobenzyl	
46	O	3-Chlorobenzyl	40
47	O		45
48	S	Phenyl	3,07 / 3,10
49	S	4-Bromophenyl	3,69
50	S	4-Chlorophenyl	3,57
51	S	4-Tolyl	3,45
52	S	3-Bromophenyl	3,66
53	S	3-Chlorophenyl	3,56
54	S	2-Chlorophenyl	60

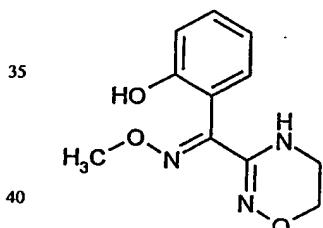
Beispiel	Q	Z	logP*
55	S	2,4-Dichlor-3-trifluormethylphenyl	4,30
56	S	4-Chlor-3-trifluormethylphenyl	
57	S	Cyclohexyl	4,01
58	S	Benzyl	3,42
59	O	2-Chlor-3-methylphenyl	3,34

*) Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure)

25

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (II)

30 Beispiel (II-1)



Verfahren c)

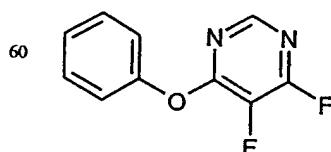
45

1,26 g (4 mMol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) werden in 15 ml Methanol in einem Autoklaven vorgelegt. Danach werden 2,5 g (147 mMol) Ammoniak einkondensiert und der Autoklav unter Eigendruck 16 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Man kühlst auf 20°C ab, entnimmt das Reaktionsgemisch und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zum Schluß verröhrt man den Rückstand mit Wasser, filtriert den erhaltenen weißen Feststoff ab und trocknet über Nacht im Trockenschrank. Es werden 0,9 g (96% der Theorie) 3-f[1-[2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin erhalten.
¹H-NMR: δ = 3,57 (m, 2H); 3,98 (s, 3H); 4,05 (m, 2H) ppm

55

Herstellung von Ausgangsstoffen nach Formel (III)

Beispiel (III-1)



65

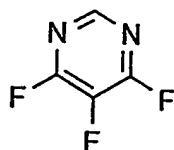
Eine Lösung von 42,4 g (0,45 Mol) Phenol und 50,4 g (0,45 Mol) Kalium-tert.butylat in 400 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C zu einer Lösung von 80 g (0,6 Mol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin in 1 l Tetrahydrofuran. Nach vollendeter Zugabe röhrt man 30 Minuten bei 0°C, gießt dann das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester.

DE 197 37 723 A 1

Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und verröhrt den Rückstand mit tiefstiedendem Petrolether. erhält 63,8 g (68,1% der Theorie) 4-Phenoxy-5,6-difluorpyrimidin vom Schmelzpunkt 65–66°C.

Herstellung des Vorproduktes

5



10

Aus einer Mischung von 609 g Kaliumfluorid in 2,3 l Sulfolan werden zur Trocknung 500 ml Flüssigkeit bei 145°C und 20 mbar abdestilliert. Anschließend werden 1054 g 5-Chlor-4,6-difluorpyrimidin (DE-A 3843558) und 25 g Tetraphenylphosphoniumbromid zugegeben, 5 bar Stickstoff aufgedrückt und 24 Stunden bei 240°C gerührt, wobei der Druck bis 11 bar steigt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C gekühlt und entspannt. Nun wird die Mischung bei Normaldruck wieder langsam erhitzt, wobei das Produkt abdestilliert. Hat die Sumpftemperatur 200°C erreicht, wird der Druck auf 150 mbar vermindert, um die Destillation zu beschleunigen und um weiteres Produkt zu erhalten. Insgesamt erhält man 664 g (70,7% der Theorie) 4,5,6-Trifluorpyrimidin vom Siedepunkt 86 bis 87°C.

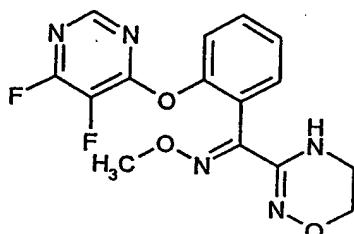
15

20

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (IV)

Beispiel (IV-1)

25



30

35

Verfahren e)

Zu einer Lösung von 1,2 g (5,1 mMol) 3-{1-[2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin in 30 ml Acetonitril werden bei 20°C zunächst 0,7 g (5,1 mMol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin und anschließend 1,4 g (10,2 mMol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluß wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 1,4 g (82% der Theorie) 3-{1-[2-(4,5-Difluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.

40

45

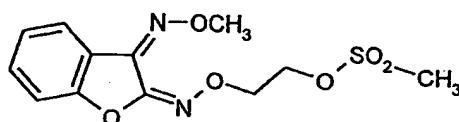
HPLC: logP: 1,97

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (VI)

50

Beispiel (VI-1)

55



60

65

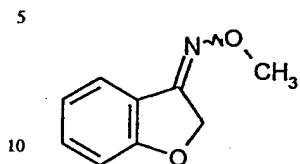
3,2 g (0,0135 mol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxyethyl)-oxim]-3-(O-methyloxim) werden in 100 ml Methylenchlorid bei 20°C vorgelegt und mit 1,05 ml (0,0135 mol) Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 15 Minuten gibt man unter Eiskühlung bei 10°C zu diesem Gemisch 5,6 ml (0,0406 mol) Triethylamin. Zum Schluß erwärmt man auf 20°C und röhrt 4,5 Stunden nach. Die Reaktionsmischung wird dann Methyl-t-butylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt. Man erhält 4,0 g (94,2% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxyethyl)-oxim]-3-(O-methyloxim) als weißen Feststoff.

HPLC: log P: 2,39

DE 197 37 723 A 1

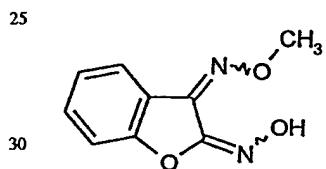
Herstellung von Vorstufen nach Formeln (VII), (VIII) und (IX)

Verbindung (IX-1)



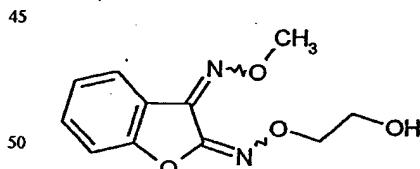
- 6,7 g (0,05 Mol) Benzofuran-3-on werden mit 4,2 g (0,05 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 4,1 g (0,05 Mol) Natriumacetat in 50 ml Methanol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, gießt das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man wäscht die organische Phase mit gesättigter, wäßriger Natriumcarbonatlösung. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. erhält 7,27 g (89,2% der Theorie) rohes Benzofuran-3-on-O-methyl-oxim. Zur Analyse destilliert man es bei 2 Torr und 70°C im Kugelrohr. Man erhält ein Öl, das sowohl entsprechend der NMR-Analyse als auch entsprechend der HPLC-Analyse aus zwei Stereoisomeren besteht (79% Isomer B und 21% Isomer A).
- 15
- 20
- ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): δ = 3,93 (3H, Isomer B); 3,93 (3H, Isomer A); 5,11 (2H, Isomer A); 5,16 (2H, Isomer B); 7,0-7,07 (2H); 7,39-7,45 (1H); 7,54/7,57 (1H, Isomer B); 7,95-8,02 (1H, Isomer A) ppm.

Verbindung (VIII-1)



- 3,92 g (0,035 Mol) Kalium-tert.-butylat werden in 40 ml tert.-Butanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 5,7 g (0,035 Mol) Benzofuran-3-on-O-methyl-oxim und 7,2 g (0,07 Mol) tert.-Butylnitrit in 10 ml tert.-Butanol.
- 35
- Man röhrt die Mischung zwei Stunden ohne Kühlung und versetzt sie dann mit 20 ml 2N wäßriger Salzsäure. Man filtriert das auskristallisierte Produkt ab, wäscht es mehrmals mit Wasser und trocknet es im Exciclator. Man erhält 3,19 g (47,1% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim als Gemisch von zwei Stereoisomen, bestehend aus 86,33% Isomer A und 12,98% Isomer B (HPLC).
- 40
- ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): δ = 4,10 (3H, Isomer B); 4,11 (3H, Isomer A); 7,21/7,24/7,26 (1H); 7,31/7,34 (1H); 7,51/7,53/7,56 (1H); 7,63/7,65 (1H, Isomer B); 8,02/8,05 (1H, Isomer A); 11,36 (1H, Isomer A); 11,75 (1H, Isomer B) ppm.

Verbindung (VII-1)



- 55
- In eine Lösung von 192,2 g (1,0 Mol) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim in 2 l Wasser leitet man innerhalb von 85 Minuten bei 20°C 264,3 g (6,0 Mol) Ethylenoxid ein. Die Lösung wird auf 5°C gekühlt und 70 g (1,06 Mol) Kaliumhydroxidplätzchen zugegeben, wobei die Temperatur auf 10°C ansteigt. Es wird noch 165 Minuten ohne weitere Kühlung gerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, portionsweise mit 500 ml Eiswasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Man erhält 143,0 g (61% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxyethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) als Gemisch von zwei Stereoisomeren.
- 60
- HPLC: logP = 1,65 (0,5%); 1,79 (99,5%)

DE 197 37 723 A 1

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/protektiv

5

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfundungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel B

Puccinia-Test (Weizen)/kurativ

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Puccinia recondita besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchte in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln begünstigen.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfundungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel C

Fusarium nivale (var. nivale)-Test (Weizen)/protektiv

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Fusarium nivale (var. nivale) besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100% aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1) und (2) aufgeführten erfundungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel D

Plasmopara-Test (Rebe)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

DE 197 37 723 A 1

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Plasmopara viticola* inkuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei ca. 21°C und ca. 90% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Inkubationskabine gestellt.
15 6 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.
Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3), (4), (5), (6) und (7) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

15

Beispiel E

Sphaerotheca-Test (Gurke)/protektiv

- 20 Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 25 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 30 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inkuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.
35 10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.
Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3) und (4) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad 90% oder mehr.

35

Beispiel F

Venturia-Test (Apfel)/protektiv

- 40 Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 45 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 50 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inkuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.
Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.
55 12 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.
Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (2), (3), (4), (5) und (7) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 10 g/ha einen Wirkungsgrad 90% oder mehr.

55

Beispiel G

Pyricularia-Test (Reis)/protektiv

- 60 Lösungsmittel: 2,5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 0,06 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether.

- 65 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.
Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inkuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

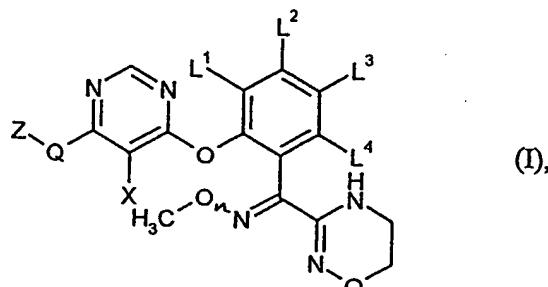
DE 197 37 723 A 1

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (3), (4) und (7) aufgeführten erfundungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,
Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Halogen steht,

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

für gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

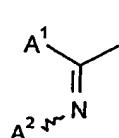
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

oder eine Gruppierung



worin

A¹ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

A² für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

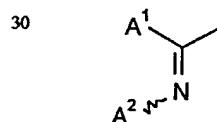
X für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Fluor oder Chlor und insbesondere für Fluor steht und

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Halogen,

DE 197 37 723 A 1

Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 5 Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
 für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;
 10 oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl,
 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl,
 Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,
 15 Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,
 Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,
 Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyloxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy, Propen-1-yloxy, Crotyloxy, Propargyloxy;
 Trifluormethyl, Trifluorethyl,
 20 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,
 Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,
 Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylammocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylamino-carbonyl, Diethylammocarbonyl, Acryloyl, Propiroyl,
 25 Cyclopentyl, Cyclohexyl,
 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylenoxy, Methylendioxy, Ethylenedioxy oder eine Gruppierung



35

wobei

A¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und

A² für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

40

X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl- oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

45 4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

50 5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

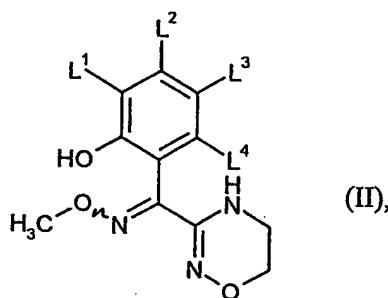
6. Verwendung von Verbindungen bzw. Mittel der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Schädlingen.

7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

55 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man
 a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II),

60

65

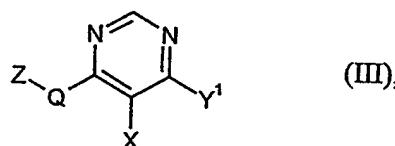


5

10

in welcher
 L^1, L^2, L^3 und L^4 die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben,
mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),

15

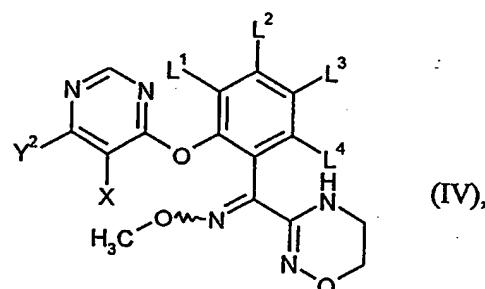


20

in welcher
 Z, Q und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
 Y^1 für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt, oder
b) Phenoxyypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)

25

30



35

40

in welcher
 X, L^1, L^2, L^3 und L^4 die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und
 Y^2 für Halogen steht,
mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

45

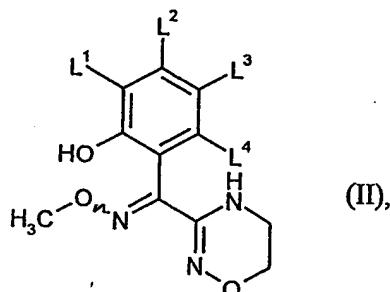
Z-Q-H (V)

50

in welcher
 Z und Q die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt.

9. Verbindungen der Formel (II)

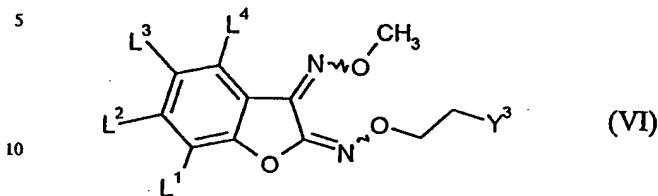
55



60

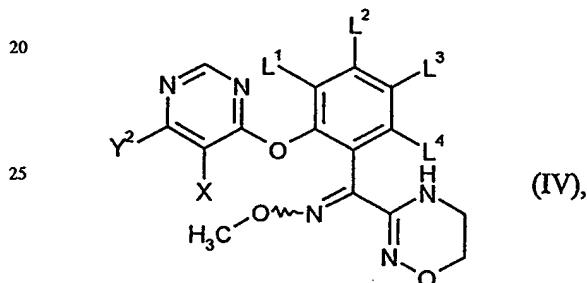
65

in welcher
 L¹, L², L³ und L⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
 10. Verbindungen der Formel (VI)



15

in welcher
 L¹, L², L³ und L⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
 Y³ für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht.
 11. Verbindungen der Formel (IV)



35

in welcher
 X, L¹, L², L³ und L⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
 Y² für Halogen steht.

40

45

50

55

60

65

ABSTRACT

BD

3-(1-(2-(Pyrimidin-4-yloxy)-phenyl)-1-(methoximino)-methyl)-5,6-dihydron-4H-1,2,4-oxadiazine derivatives of formula (I) are new. Z = cycloalkyl, aryl, arylalkyl, heterocyclyl or heterocyclyl-alkyl (all optionally substituted); Q = O or S; X = halo; R1-R4 = H, halo, CN or NO₂; or alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl or alkylsulfonyl (all optionally substituted by halo). Certain intermediates used in the preparation of (I) are also claimed.

CLAIMS**DE19737723****1. Verbindungen der Formel (I)**

EMI47.1

in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Halogen steht,

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

für gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl,

Dialkylaminoalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder

Alkinylcarbonyl, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten; Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

oder eine Gruppierung

EMI49.1

worin

A<1> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

A<2> für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten steht,
Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Fluor oder Chlor und insbesondere für Fluor steht und L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl,

Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,

Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,

Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,

Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyloxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy, Propen-1-yloxy, Crotonyloxy, Propargyloxy;

Trifluormethyl, Trifluorethyl,

Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio,

Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,

Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylammocarbonyl, Ethylaminocarbonyl,

Dimethylaminocarbonyl, Diethylammocarbonyl, Acryloyl, Propiroyl,

Cyclopentyl, Cyclohexyl,

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylenoxy, Methylendioxy, Etylendioxy

oder eine Gruppierung

EMI51.1

wobei

A<1> für Wasserstoff oder Methyl steht und

A<2> für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,
Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl- oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
6. Verwendung von Verbindungen bzw. Mittel der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Schädlingen.
7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxylminomethyl-oxadiazine der Formel (II),

EMI53.1

in welcher

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),

EMI53.2

in welcher

Z, Q und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Y<1> für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt, oder

b) Phenoxypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)

EMI54.1

in welcher

X, L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und Y<2> für Halogen steht,

mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

Z-Q-H (V)

in welcher

Z und Q die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt.

9. Verbindungen der Formel (II)

EMI55.1

in welcher
L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindungen der Formel (VI)

EMI55.2

in welcher
L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
Y<3> für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht.

11. Verbindungen der Formel (IV)

EMI56.1

in welcher
X, L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
Y<2> für Halogen steht.

DESCRIPTION

DE19737723

Die Erfindung betrifft neue Methoximinomethyloxadiazine, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Methoximinomethyloxadiazine fungizide Wirkung aufweisen (WO 96-25406). Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) gefunden,

EMI1.1

in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl,
Heterocycll oder Heterocyclalkyl steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Halogen steht,

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl) Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie beispielsweise in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt.

Aryl steht für aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Heterocycll steht für gesättigte oder ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist.

Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff; Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyminomethyl-oxadiazine der Formel (II),

EMI3.1

in welcher

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),

EMI3.2

in welcher

Z, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y<1> für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt, oder wenn man

b) Phenoxypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)

EMI4.1

in welcher

X, L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y<2> für Halogen steht,

mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

Z-Q-H (V)

in welcher

Z und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt.

Schliesslich wurde gefunden, dass die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) eine sehr starke fungizide Wirkung zeigen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch beliebige Mischungen dieser Isomeren, beansprucht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

für gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocycl

oder Heterocyclalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylylalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten; Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen; oder eine Gruppierung

EMI6.1

, worin

A<1> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

A<2> für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten steht, Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Fluor oder Chlor und insbesondere für Fluor steht und L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff; Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl) Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,

Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,

Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,
 Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyloxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy,
 Propen-1-yloxy) Crotonyloxy, Propargyloxy;
 Trifluormethyl, Trifluorethyl,
 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-
 1,1,2-trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio,
 Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,
 Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,
 Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl,
 Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Acryloyl, Propiroyl,
 Cyclopentyl, Cyclohexyl,
 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl
 oder Trifluormethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylenoxy,
 Methylendioxy, Ethylendioxy
 oder eine Gruppierung

EMI8.1

wobei

A<1> für Wasserstoff oder Methyl steht und

A<2> für Hydroxy, Methoxy, Etheroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für
 Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
 Methoxy, Etheroxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl,
 Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy,
 Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio,
 Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und
 insbesondere für Wasserstoff stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten
 sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung
 benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für
 diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen
 Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten 3-(2-
 Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In
 dieser Formel (II) haben L<1>, L<2>, L<3> und L<4> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen
 Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen
 Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L<1>, L<2>, L<3> und
 L<4> angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten (Verfahren c), wenn man Benzofurandiondioxime der allgemeinen Formel (VI),

EMI10.1

in welcher

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die oben angegebenen Bedeutungen haben und Y<3> für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht, mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Benzofurandiondioxime sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben L<1>, L<2>, L<3> und L<4> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L<1>, L<2>, L<3> und L<4> angegeben wurden. Y<3> steht für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom, oder für Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl, vorzugsweise für Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Tolylsulfonyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, wenn man (Verfahren d) Hydroxyethylbenzofurandiondioxime der Formel (VII)

EMI11.1

in welcher

L<1>, L<2>, L<3> und L<4> die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyethylbenzofurandiondioxime sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) haben L<1>, L<2>, L<3> und L<4> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L<1>, L<2>, L<3> und L<4> angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) werden erhalten, wenn man beispielsweise ein gegebenenfalls substituiertes Benzofuranon (X) (vergleiche beispielsweise Chem. Ber., 30 <1897>, 1081) zunächst mit Methoxyamin zu einem Benzofuranonoxim (IX) umsetzt, das Benzofuranonoxim (IX) anschliessend mit einem Alkylnitrit nitrosiert und das dabei erhaltene Dioxim (VIII) zuletzt noch mit beispielsweise Oxiran alkyliert (siehe auch die Herstellungsbeispiele):

EMI12.1

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) wird weiterhin ein Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder ein Halogenierungsmittel benötigt. Als Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid kommen vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Tolylsulfonylchlorid in Frage. Als Halogenierungsmittel kommen alle Reagenzien in Frage, die an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogene austauschen können. Beispielhaft seien genannt: Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Thionylbromid.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (in) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben Z, Q und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z, Q und X angegeben wurden. Y<1> steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder

Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt (vergleiche z. B. DE-A 4340181: Chem. Ber., 90 <1957> 942, 951) und/oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von den Trihalogenpyrimidinen der Formel (XI) (siehe unten) mit Ringverbindungen der Formel (V) (siehe unten).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Phenoxyypyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben X, L<1>, L<2>, L<3> und L<4> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für X, L<1>, L<2>, L<3> und L<4> angegeben wurden. Y<2> steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die Phenoxyypyrimidine der allgemeinen Formel (IV) werden erhalten (Verfahren e), wenn man 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II) mit einem Trihalogenpyrimidin der allgemeinen Formel (XI)

EMI13.1

in welcher

X, Y<1> und Y<2> gleich oder verschieden sind und jeweils für Halogen stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II) sind bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Trihalogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. Dieser Formel (XI) stehen X, Y<1> und Y<2> für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

Die Trihalogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vergleiche z. B. Chesterfield et al., J. Chem. Soc., 1955; 3478, 3480).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Ringverbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) haben Z und Q vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z und Q angegeben wurden.

Die Ringverbindungen der Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien oder können nach einfachen Methoden hergestellt werden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-

Methylformanilid, N- Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; oder Sulfone, wie Sulfolan.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t- Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N- Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -alkoholate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren d) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Katalysatoren für die erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) eignen sich alle Kupfer(I)-Salze, wie beispielsweise Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-iodid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und

e) in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20 DEG C bis 100 DEG C, vorzugsweise bei Temperaturen -10 DEG C bis 80 DEG C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens c) in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20 DEG C bis 250 DEG C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 DEG C bis 150 DEG C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens d) in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20 DEG C bis 80 DEG C, vorzugsweise bei Temperaturen von -10 DEG C bis 40 DEG C.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol substituiertes Halogenpyrimidin der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Phenoxypyrimidins der Formel (IV) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol Hydroxyethylbenzofurandiondioxim der Formel (VII) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Alkyl- bzw. Arylsulfonylchlorid, bzw. Halogenierungsmittel ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol eines Trihalogenpyrimidins der allgemeinen Formel (M) ein.

Die erfindungsgemässen Verfahren a), b), d) und e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Das erfindungsgemässen Verfahren c) wird im allgemeinen unter erhöhtem Druck durchgeführt. Man arbeitet vorzugsweise bei einem Druck zwischen 2 und 100 bar, insbesondere zwischen 3 und 50 bar.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemässen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
 Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
 Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
 Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
 Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
 Pyrenophora-Arten) wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);
 Cochliobolus-Arten) wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);
 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
 Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
 Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
 Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
 Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
 Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
 Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicace*;
 Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen *Leptosphaeria*-, *Puccinia*- oder *Fusarium*-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen *Venturia*-, *Sphaerotheca*- oder *Plasmopara*-Arten, oder von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen *Pyricularia*-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind ausserdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Oranulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweisshydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin- Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff; vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Die erfundungsgemässen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitem oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist grösser als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dmiconazol- M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentihydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alininium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyd, Furametpyr, Furcalbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclo, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaleidone, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux- Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocalb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Padobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine- Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozan (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-8801, alpha -(1,1-Dimethylethyl)- beta -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, alpha -(2,4-Dichlorphenyl)- beta -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, alpha -(2,4-Dichlorphenyl)- beta -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, alpha -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- beta -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, 2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl-carbaminsäure-1-isopropylester, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 2-(2,3,3-Triod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- beta -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy- 1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 2-Aminobutan,
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincalboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 2-Phenylphenol(OPP),
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcalbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,3-Dichlor-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 S-Methyl-1,2,3-benzotriadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on

Bakterizide

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide/Akarizide/Nematizide

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)- 1H-pyrrole-3-carbonitrile, B-diocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Calbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Caitap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafentniuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diethion, Dflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximmat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirinphos A, Profenophos, Promecalb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoate, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thifanox, Thiometon, Thionazin, Thuringlensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Varnidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Giessen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

EMI29.1

Verfahren b

Zu einer Lösung von 0,7 g (2 mMol) 3- 1-[2-(4,5-Difluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1- (methoximino)-methyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin in 30 ml Acetonitril werden bei 20 DEG C zunächst 0,33 g (2 mMol) 2,3-Dichlorphenol und anschliessend 0,33 g (2,4 mMol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluss wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 0,9 g (91,8% der Theorie) 3- 1-[2-(4-<2,3-Dichlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6- yloxy)-phenyl]-1- (methoximino)-methyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.
HPLC: logP: 3,45.

Analog Beispiel (1), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren a) und b), erhält man auch die in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I-a):

EMI30.1

Tabelle 1 EMI30.2

EMI31.1

EMI32.1

EMI33.1

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (II)

Beispiel (II-1)

EMI33.2

Verfahren c)

1,26 g (4 mMol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) werden in 15 ml Methanol in einem Autoklaven vorgelegt. Danach werden 2,5 g (147 mMol) Ammoniak einkondensiert und der Autoklav unter Eigendruck 16 Stunden lang auf 100 DEG C erhitzt. Man kühl auf 20 DEG C ab, entnimmt das Reaktionsgemisch und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zum Schluss verröhrt man den Rückstand mit Wasser, filtriert den erhaltenen weissen Feststoff ab und trocknet über Nacht im Trockenschrank. Es werden 0,9 g (96% der Theorie) 3-f 1- [2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)-methyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin erhalten.
 $^1\text{H-NMR}$: delta = 3,57 (m, 2H); 3,98 (s, 3H); 4,05 (m, 2H) ppm

Herstellung von Ausgangsstoffen nach Formel (III)

Beispiel (III-1)

EMI35.1

Eine Lösung von 42,4 g (0,45 Mol) Phenol und 50,4 g (0,45 Mol) Kalium-tert.butylat in 400 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0 DEG C zu einer Lösung von 80 g (0,6 Mol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin in 1 l Tetrahydrofuran. Nach vollendetem Zugabe röhrt man 30 Minuten bei 0 DEG C, giesst dann das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und verröhrt den Rückstand mit tiefesiedendem Petrolether. erhält 63,8 g (68,1% der Theorie) 4-Phenoxy-5,6-difluorpyrimidin vom Schmelzpunkt 65-66 DEG C.

Herstellung des Vorproduktes

EMI35.2

Aus einer Mischung von 609 g Kaliumfluorid in 2,3 l Sulfolan werden zur Trocknung 500 ml Flüssigkeit bei 145 DEG C und 20 mbar abdestilliert. Anschliessend werden 1054 g 5-Chlor-4,6-difluorpyrimidin (DE-A 3843558) und 25 g Tetraphenylphosphoniumbromid zugegeben, 5 bar Stickstoff aufgedrückt und 24 Stunden bei 240 DEG C gerührt, wobei der Druck bis 11 bar steigt. Die Reaktionsmischung wird auf 80 DEG C gekühlt und entspannt. Nun wird die Mischung bei Normaldruck wieder langsam erhitzt, wobei das Produkt abdestilliert. Hat die Sumpftemperatur 200 DEG C erreicht, wird der Druck auf 150 mbar vermindert, um die Destillation zu beschleunigen und um weiteres Produkt zu erhalten. Insgesamt erhält man 664 g (70,7% der Theorie) 4,5,6- Trifluorpyrimidin vom Siedepunkt 86 bis 87 DEG C.

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (IV)

Beispiel (IV-1)

EMI36.1

Verfahren e)

Zu einer Lösung von 1,2 g (5,1 mMol) 3- 1-[2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)- methyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadinin in 30 ml Acetonitril werden bei 20 DEG C zunächst 0,7 g (5,1 mMol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin und anschliessend 1,4 g (10,2 mMol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluss wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderterem Druck eingeengt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 1,4 g (82% der Theorie) 3- 1-[2-(4,5-Difluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)- methyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.

HPLC: logP: 1,97

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (VI)

Beispiel (VI-1)

EMI37.1

3,2 g (0,0135 mol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyloxim) werden in 100 ml Methylenchlorid bei 20 DEG C vorgelegt und mit 1,05 ml (0,0135 mol) Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 15 Minuten gibt man unter Eiskühlung bei 10 DEG C zu diesem Gemisch 5,6 ml (0,0406 mol) Triethylamin. Zum Schluss erwärmt man auf 20 DEG C und röhrt 4,5 Stunden nach. Die

Reaktionsmischung wird dann Methyl-t-butylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei verminderem Druck eingeengt. Man erhält 4,0 g (94,2% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyloxim) als weissen Feststoff.

HPLC: log P: 2,39

Herstellung von Vorstufen nach Formeln (VII), (VIII) und (IX)

Verbindung (IX-1)

EMI37.2

6,7 g (0,05 Mol) Benzofuran-3-on werden mit 4,2 g (0,05 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 4,1 g (0,05 Mol) Natriumacetat in 50 ml Methanol 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, giesst das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man wäscht die organische Phase mit gesättigter, wässriger Natriumcarbonatlösung. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. erhält 7,27 g (89,2% der Theorie) rohes Benzofuran-3-on-O-methyl-oxim. Zur Analyse destilliert man es bei 2 Torr und 70 DEG C im Kugelrohr. Man erhält ein Öl, das sowohl entsprechend der NMR-Analyse als auch entsprechend der HPLC-Analyse aus zwei Stereoisomeren besteht (79% Isomer B und 21% Isomer A).

<1>H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): delta = 3,93 (3H, Isomer B); 3,93 (3H, Isomer A); 5,11 (2H, Isomer A); 5,16 (2H, Isomer B); 7.0-7,07 (2H); 7,39-7,45 (1H); 7,54/7,57 (1H, Isomer B); 7,95-8,02 (1H, Isomer A) ppm.

Verbindung (VIII-1)

EMI38.1

3,92 g (0,035 Mol) Kalium-tert.-butylat werden in 40 ml tert.-Butanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 5,7 g (0,035 Mol) Benzofuran-3-on-O- methyl-oxim und 7,2 g (0,07 Mol) tert.-Butylnitrit in 10 ml tert.-Butanol. Man röhrt die Mischung zwei Stunden ohne Kühlung und versetzt sie dann mit 20 ml 2N wässriger Salzsäure. Man filtriert das auskristallisierte Produkt ab, wäscht es mehrmals mit Wasser und trocknet es im Exciccator. Man erhält 3,19 g (47,1% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim als Gemisch von zwei Stereoisomeen, bestehend aus 86,33% Isomer A und 12,98% Isomer B (HPLC).

<1>[H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): delta = 4,10 (3H, Isomer B); 4,11 (3H; Isomer A); 7,21/7,24/7,26 (1H); 7,31/7,34 (1H); 7,51/7,53/7,56 (1H); 7,63/7,65 (1H, Isomer B); 8,02/8,05 (1H, Isomer A); 11,36 (1H, Isomer A); 11,75 (1H, Isomer B) ppm.

Verbindung (VII-1)

EMI39.1

Verfahren b)

In eine Lösung von 192,2 g (1,0 Mol) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim in 2 l Wasser leitet man innerhalb von 85 Minuten bei 20 DEG C 264,3 g (6,0 Mol) Ethylenoxid ein. Die Lösung wird auf 5 DEG C gekühlt und 70 g (1,06 Mol) Kaliumhydroxidplätzchen zugegeben, wobei die Temperatur auf 10 DEG C ansteigt. Es wird noch 165 Minuten ohne weitere Kühlung gerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, portionsweise mit 500 ml Eiswasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 DEG C getrocknet. Man erhält 143,0 g (61% der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) als Gemisch von zwei Stereoisomeren.
HPLC: logP = 1,65 (0,5%); 1,79 (99,5%)

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/protektiv
 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
 Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporesuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20 DEG C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15 DEG C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfundungsgemässe Stoff bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel B

Puccinia-Test (Weizen)/kurativ

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Puccinia recondita besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20 DEG C und 100% relativer Luftfeuchte in einer Inkubationskabine. Anschliessend werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20 DEG C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln begünstigen.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfindungsgemässe Stoff bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel C**Fusarium nivale (var. nivale)-Test (Weizen)/protektiv**

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Fusarium nivale (var. nivale) besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15 DEG C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100% aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1) und (2) aufgeführten erfindungsgemässen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel D

Plasmopara-Test (Rebe)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Plasmopara viticola inkuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Inkubationskabine bei ca. 20 DEG C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Anschliessend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei ca. 21 DEG C und ca. 90% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Inkubationskabine gestellt.

6 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3), (4), (5), (6) und (7) aufgeführten erfindungsgemässen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel E

Sphaerotheca-Test (Gurke)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inkuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23 DEG C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3) und (4) aufgeführten erfindungsgemässen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad 90% oder mehr.

Beispiel F

Venturia-Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20 DEG C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21 DEG C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (2), (3), (4), (5) und (7) aufgeführten erfindungsgemässen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 10 g/ha einen Wirkungsgrad 90% oder mehr.

Beispiel G

Pyricularia-Test (Reis)/protektiv

Lösungsmittel: 2,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,06 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschliessend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit und 25 DEG C aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (3), (4) und (7) aufgeführten erfundungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.